

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-109551

(43)Date of publication of application : 10.04.1992

(51)Int.Cl.

H01M 2/22

H01M 2/26

(21)Application number : 02-227564 (71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 29.08.1990 (72)Inventor : HARADA SUSUMU

(54) TUBULAR CELL

(57)Abstract:

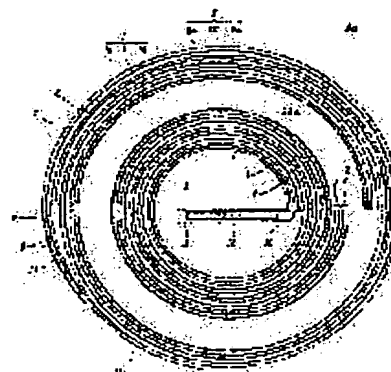
PURPOSE: To prevent an internal short circuit of a tubular cell and also increase capacity of the cell by taking out an electrode terminal from a center portion of a coil electrode.

CONSTITUTION: A tubular cell which uses a coil electrode 20 comprising a positive electrode 2 and a negative electrode 1 wound together via a separator 3 is so formed that one electrode terminal 2a is taken out from the center portion of the coil electrode 20 or 21,22. Lithium, lithium alloys, conductive polymers such as

polyacetylene, or carbonaceous materials such as coke are used as the negative electrode 1.

Transition alloy compounds such as manganese dioxide and vanadium pentoxide or transition metal chalcogen compounds such as iron sulfide

and the like or composite compounds of the above mentioned and lithium are used as the positive electrode 2. A nonaqueous electrolytic solution formed by time dissolution into an organic solvent of electrolyte, e.g. lithium salt is used. A solvent of e.g. propylene carbonate or ethylene carbonate alone or a mixed solvent of more than two kinds of such carbonates is used as the organic solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-109551

⑬ Int.Cl.⁵

H 01 M 2/22
2/26

識別記号

B
A

庁内整理番号

9157-4K
9157-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 筒型電池

⑮ 特 願 平2-227564

⑯ 出 願 平2(1990)8月29日

⑰ 発 明 者 原 田 晋 東京都渋谷区渋谷2-22-3 渋谷東口ビル10階 株式会社
ソニー・エナジー・テック内

⑱ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑲ 代 理 人 弁理士 松隈 秀盛

明 細 書

発明の名称 筒型電池

特許請求の範囲

巻回電極体を用いた筒型電池において、

一方の電極端子を前記巻回電極体の中心部から
取り出して成る筒型電池。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、筒型電池、特に円筒型二次電池の電
極構造に関するものである。

(発明の概要)

本発明は、巻回電極体を用いた筒型電池におい
て、一方の電極端子を巻回電極体の中心部から取
り出すことにより、正負極間の内部ショートを防
止し、且つ高容量化を図るようにしたものである。

(従来技術)

近年、ビデオカメラやヘッドフォンステレオ等
の電子機器の高性能化、小型化には目ざましいも

のがあり、これらの電子機器の電源となる二次電
池の重負荷特性の改善や高容量化への要求も強ま
ってきている。二次電池としては、鉛二次電池や
ニッケルカドミウム電池が従来から用いられてい
る。更に、最近ではリチウム金属やリチウム合金も
しくはコークスや有機物焼成体等の炭素材のよ
うな、リチウムイオンをドーブ、脱ドーブできる
物質を負極材料として用いた非水電解液二次電池
の開発も活発におこなわれている。

こうした二次電池の重負荷特性改良には渦巻式
電極構造が効果をあげている。これは帯状の正極
と負極をセパレーターを介して渦巻状に巻いたも
ので、こうすることにより電極面積が大きくとれ、
大電流を流しても単位面積あたりの電流は小さく
なり、重負荷の充放電に耐えられるものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、このような渦巻式電極構造の場合、電
極端子が原因となる内部ショートが発生するとい
う欠点があった。これは、電極の端子が、帯状電

極の上に溶接されるため、この部分に段差が発生することが原因である。このような電極を渦巻状に巻回した場合、電極端子がセパレーターを傷つけたり、充放電をした場合に電流がそこに集中するために局部的にデントライトが発生して正負極が導通してしまうのである。

この内部ショート対策として、電極端子上に絶縁テープを貼ったり、溶接位置を渦巻の途中にしたりすることが考案されたが、絶縁テープの厚さが電極を厚くしたり、電極途中に端子が入ることにより、反応に関与する活物質量が減り、その結果電池容量が減少するという欠点を有していた。

また、電極リードによるセパレーターダメージを少なくする方法として、リードを薄くする方法があるが、これはリードの抵抗が高くなり通電時に発熱し易くなる為に危険である。

本発明は、上述の点に鑑み、内部ショートが発生を防止し、容量の向上を図るようにした筒型電池を提供するものである。

た非水電解液が使用される。

ここで有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、等の単独もしくは2種以上の混合溶剤が使用できる。電解質も入来より公知のものがいずれも使用可能であり、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 等がある。

〔作用〕

上述の構成の筒型電池においては、一方の電極端子(2a)が巻回電極体(20) (又は(21)、(22))の中心部(2a) (又は(21a)、(22a))から取り出されることにより、セパレーター(3)の損傷等が回避される。従って内部ショートが防止され、また高容量

(課題を解決するための手段)

本発明者は鋭意研究の結果、電極端子を巻回電極体の中心部から取り出すことにより、内部ショートを防止し、かつ、容量を向上させることに成功した。

そこで、本発明は、正極(2)及び負極(1)をセパレーター(3)を介して巻回した巻回電極体(20) (又は(21)、(22))を用いてなる筒型電池において、一方の電極端子(2a)を巻回電極体(20) (又は(21)、(22))の中心部から取り出すように構成する。

本発明に係わる負極(1)としては、リチウム、リチウム合金、ポリアセチレンのような導電性ポリマー、コークスのような炭素材などを用いることができる。一方、正極(2)としては、二酸化マンガ、五酸化バナジウムのような遷移合金化合物や、硫化鉄等の遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらとリチウムとの複合化合物を用いることができる。

また、電解液としては、例えばリチウム塩を電解質としてこれを有機溶剤(非水溶媒)に溶解し

化が図れる。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例として、直径14mm、高さ50mmの円筒型非水電解液二次電池について第1図に従って説明する。

実施例1

まず、負極は次のようにして作成した。

粉碎したニードルコークスを1500℃で焼成して負極活物質として用いた。このニードルコークスの結晶子 L_c は学振法を用いた測定で74Åであった。このコークス90重量部および結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部を加え、混合し、負極合剤(1a)とした。そしてこの負極合剤を溶剤N-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。次にこの負極合剤スラリーを、負極集電体(9)としての厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布して、乾燥し、その後ローラープレス機により圧縮成型し帯状負極(1)を作った。この帯状負極(1)の一端の負極合剤未塗布部分に負極

リード(11)を溶接した。(第3図参照)

次に、正極は次のようにして作成した。

炭酸リチウム1モルと炭酸コバルト1モルを混合し、900℃の空气中で5時間焼成して LiCoO_2 を得、これを正極活物質として用い、この LiCoO_2 91重量部に導電材としてグラファイト6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を加え、混合し、正極合剤(2a)とした。そしてこの正極合剤を溶剤N-メチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。次に、この正極合剤スラリーを、正極集電体(10)としての厚さ20 μm の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して、乾燥し、その後ローラープレス機により圧縮成型し帯状正極(2)を作った。次に、この正極(2)の一端の正極合剤未塗布部分に幅3mm、長さ55mm、厚さ100 μm のアルミニウム製正極リード(12)を、第2図に示すように溶接した。

このアルミニウム製正極リード(12)をセパレーター(3)で挟み込み、これをさらに電極巻き取り用の割ピンで挟み込んだ。次に、正極(2)より内側に

して得た電解液を注入した。

次に、巻回電極体(20)の上下面に対向するように、電池缶(5)内に絶縁板(4)を配設した。またこの電池缶(5)と電池蓋(7)を絶縁封口ガスカート(6)を介してかしめて、電池蓋(7)を封口した。こうして、直径14mm、高さ50mmの円筒型非水電解液二次電池(A)を作成した。

比較例1

実施例1と同様に活物質を塗布した正極(2)に幅3mm、長さ55mm、厚さ100 μm のアルミニウム製正極リード(12)を、第8図に示すように溶接した。

次に、セパレーター2枚を割ピンに挟み込み半周ほど巻き込むことによりセパレーター(3)を固定し、この間に負極(1)を巻き込み、次にセパレーター(3)を介して負極(1)と対向するように正極(2)を巻き込みこれを渦巻型に多数回巻回することによって、巻回電極体(25)を作成した。第9図はこの巻回電極体(25)を示す。このとき巻回電極体(25)の外径は13mmとなるように電極の長さを調整した。この巻回電極体(25)を用いて実施例1と同様にし

なるように、負極(1)を配置し、これを渦巻型に多数回巻回することによって、巻回電極体(20)を作成した。このとき、正極リード(12)は巻回電極体(20)より内方に折り曲られ、丁度巻回電極体(20)の内径の中心部(20a)に存するようになる。また、巻回電極体(20)の外周に存する負極リード(11)は、之を挟み込むセパレーター(3)の端部が固定テープ(13)で止められることによって固定される。第3図はこの巻回電極体(20)の略図を示す。このとき巻回電極体(20)の外径は13mmとなるように電極の長さを調整した。

このようにして作った巻回電極体(20)を、第1図に示すように、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶(5)に収納した。そして正極(2)の集電を行うためにアルミニウム製の正極リード(12)を正極(2)から導出して電池蓋(7)に溶接した。また負極(1)の集電を行うために、負極リード(11)を負極(1)から導出して、電池缶(5)に溶接した。この電池缶(5)の中に、六フッ化リン酸リチウムを1モル/l溶解した炭酸プロピレンと1,2-ジメトキシエタンとを混合

て電池Bを作成した。

比較例2

比較例1と同様に正極(2)にアルミニウム製正極リード(12)を溶接し、さらにリード(12)を完全に覆うように正極リード保護用の絶縁テープ(14)を第10図に示すように両側から貼付けた。この時、絶縁テープ(14)は日東電工製Na188 ULガラス粘着テープを用いた。この正極(2)と負極(1)をセパレーター(3)を介して渦巻型に多数回巻回して巻回電極体(26)を作成した。第11図はこの巻回電極体(26)の略図を示す。この巻回電極体(26)を用いて実施例1と同様にして電池Cを作成した。

比較例3

第12図に示すように正極(2)の所謂電極中央部に7mmの未塗布部分を設け、ここにアルミニウム製正極リード(12)を溶接した。この正極(2)を用いて比較例1と同様にして外径13mmの巻回電極体(27)を作成した。第13図はこの巻回電極体(27)の略図を示す。この巻回電極体(27)を用いて実施例1と同様にして電池Dを作成した。

比較例4

比較例3の電極リード部分にさらにリードを完全に覆うように正極リード保護用の絶縁テープ(14)を第14図に示すように両側から貼付けた。この時、絶縁テープ(14)は日東電工製188 ULガラス粘着テープを用いた。この正極(2)を用いて比較例1と同様にして外径13mmの巻回電極体(28)を作成した。第15図はこの巻回電極体(28)の略図を示す。この巻回電極体(28)を用いて実施例1と同様にして電池Eを作成した。

前記5種類の電池各100個について、それぞれ460mAの電流で上限電圧4.1Vとして2時間充電し、続いて18 ohmで、放電終止電圧2.75Vまで放電させる充放電サイクルを10回行ったのち、常温下で10日間放置して回路電圧変化を調べることにより内部ショート率を調査した。放置後回路電圧が3.9V以下のものを内部ショートとした。

10サイクル目の放電容量の平均と、保存後に調査した内部ショート電池個数を第1表に示す。

第1表

	100個内部ショート発生個数(個)	10サイクル目放電容量(mAH)
電池A	0	412
電池B	5	395
電池C	0	387
電池D	3	392
電池E	0	385

第1表に示すように本発明電池Aは内部ショートの発生がなく、容量も他に比べて大きい。

電池B、Dのショート原因として正極リード(12)によるセパレーター(3)の加圧、損傷が上げられる。第5図A部分の拡大図に示すようにリード(12)が金属であり、硬く、変形しにくい為にセパレーター(3)を局部的に加圧し、ダメージを与えていた。程度のひどいものはこのリード(12)がセパレーター(3)を貫通し内部ショートの原因となっていた。また、金属バリがセパレーター(3)を貫通していたものもあった。

また、セパレーター(3)を貫通しない場合でもこ

の部分の正負極間距離が著しく近接するためにこの部分に電流が集中しデンドライトを発生させ、内部ショートの原因となっていたものもあった。

電池B、Dの容量が低い理由としては、巻回電極体にリード(12)も巻き込んだ為に、リード分及び合剤未塗布分だけ反応有効電極長さが短くなった為であり、電池C、Eが更に低くなったのはB及びDに絶縁テープを貼ったためにその部分の電極厚さが厚くなりその結果電極長さが短くなった為である。

また、本発明の中央部に配置するリード(12)の形状は実施例のような板状に限らず、正負極間に挟まれず巻回電極体の中心に配置できる形であれば円筒状でも棒状でも同様の効果が得られる。

例えば、第4図及び第5図に示すように正極リード(12)を、割りを入れたセンターピン(15)の間に挟んで巻回電極体(21)を作成しても良い。また、第6図及び第7図に示すように金属製(導電製)のセンターピン(16)を用いてこれを正極リード(12)として用い巻回電極体(22)を作成しても良い。

(17)はピン(16)と正極集電体(10)との溶接部分である。

上述したように、本実施例によれば、渦巻型の巻回電極体を用いた円筒型非水電解液二次電池において、内部ショートを防止することができる。この結果、充放電サイクル特性に優れ、高電圧で容量の大きい二次電池を提供することができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、巻回電極体を用いた筒型電池において内部短絡を防止することができる。この結果、二次電池においては充放電サイクル特性に優れ、高電圧で容量の大きい二次電池を提供することができ、その工業的価値は大である。

図面の簡単な説明

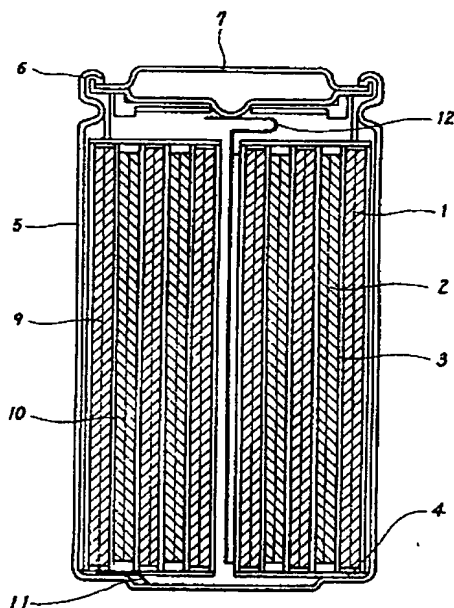
第1図は本発明を円筒型非水電解液二次電池に適用した場合の構成図、第2図A及びBは本発明に係る正極の一例を示す上面図及びその断面図、第3図は本発明に係る巻回電極体の第1実施例を示す上面図、第4図及び第5図は本発明に係る巻

回電極体の第2実施例を示す上面図及びそのセンターピンの略図、第6図及び第7図は本発明に係る巻回電極体の第3実施例を示す上面図及びそのセンターピンと正極集電体溶接部分の略図、第8図A及びBは比較例1の正極を示す上面図及びその断面図、第9図は比較例1の巻回電極体の上面図、第10図A及びBは比較例2の正極を示す上面図及びその断面図、第11図は比較例2の巻回電極体を示す上面図、第12図A及びBは比較例3の正極を示す上面図及びその断面図、第13図は比較例3の巻回電極体を示す上面図、第14図A及びBは比較例4の正極を示す上面図及びその断面図、第15図は比較例4の巻回電極体を示す上面図である。

(1)は負極、(2)は正極、(3)はセパレーター、(9)は負極集電体、(10)は正極集電体、(11)は負極リード、(12)は正極リードである。

代理人 松 隈 秀 盛

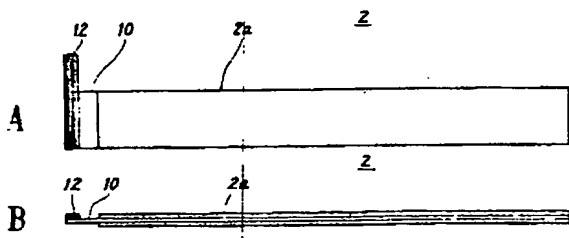
- 1・・・負極
- 2・・・正極
- 3・・・セパレーター
- 4・・・絶縁板
- 5・・・電池室
- 6・・・対ロガスケット
- 7・・・電池蓋
- 9・・・負極集電体
- 10・・・正極集電体
- 11・・・負極リード
- 12・・・正極リード



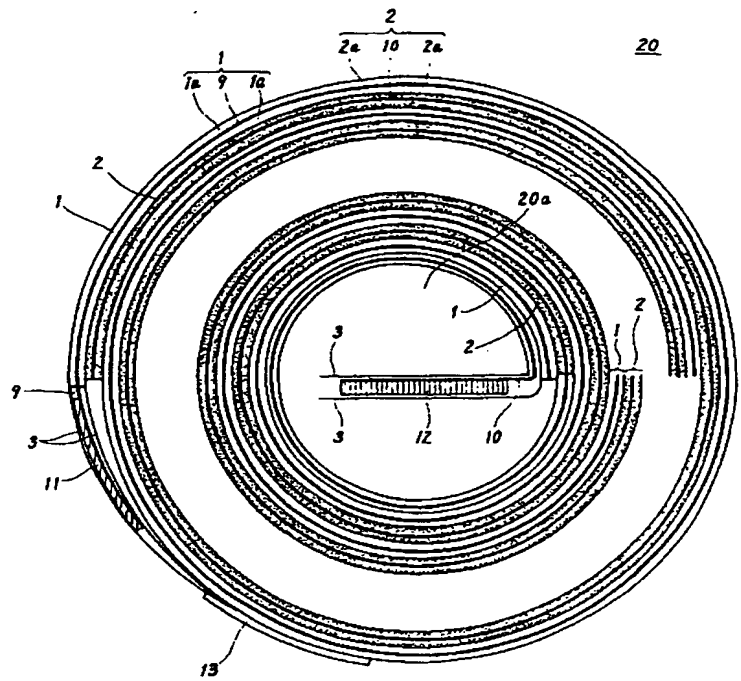
本発明に係る角型電池の構成図

第1図

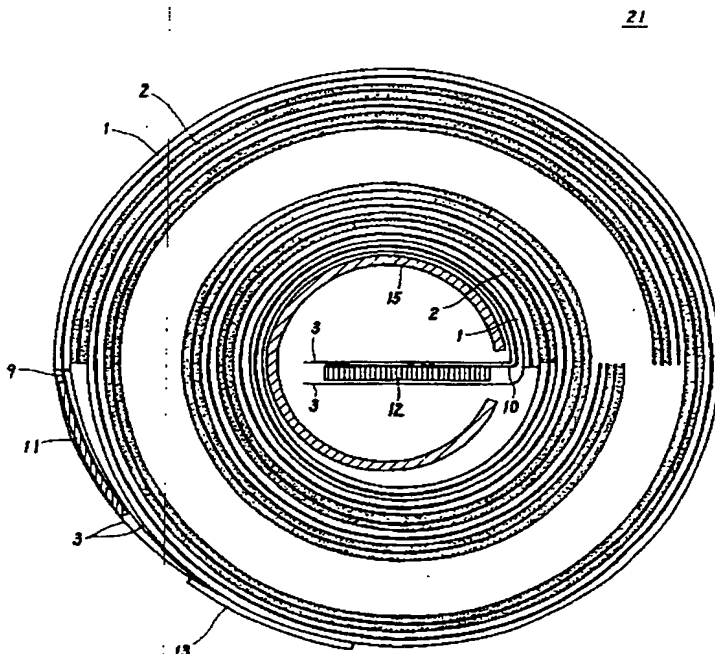
- 1 ... 負極
- 2 ... 正極
- 1a ... 負極合剤
- 2a ... 正極合剤
- 13 ... セパレータ固定テープ
- 20 ... 巻回電極体



本発明に係る正極の上面図及び断面図
第2図

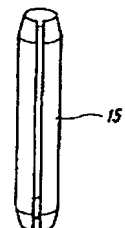


第1実施例の巻回電極体の上面図
第3図



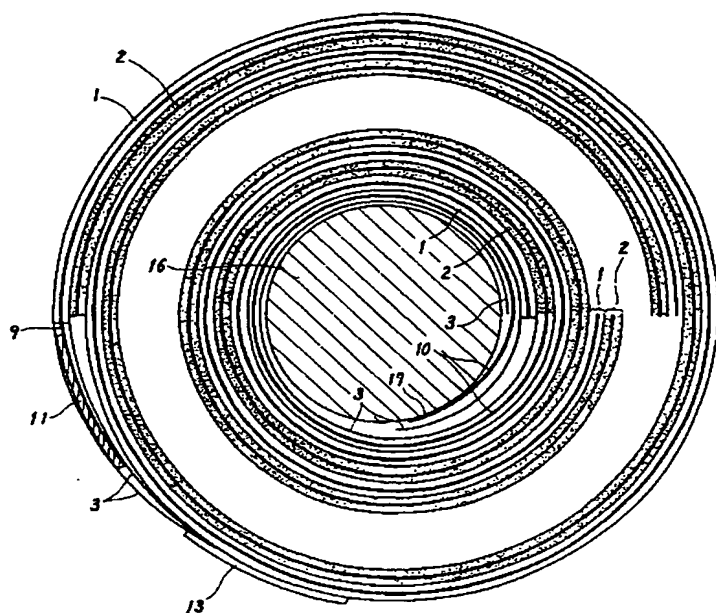
第2実施例の巻回電極体の上面図
第4図

- 15 ... センターピン
- 21 ... 巻回電極体



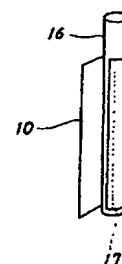
センターピンの略図
第5図

22

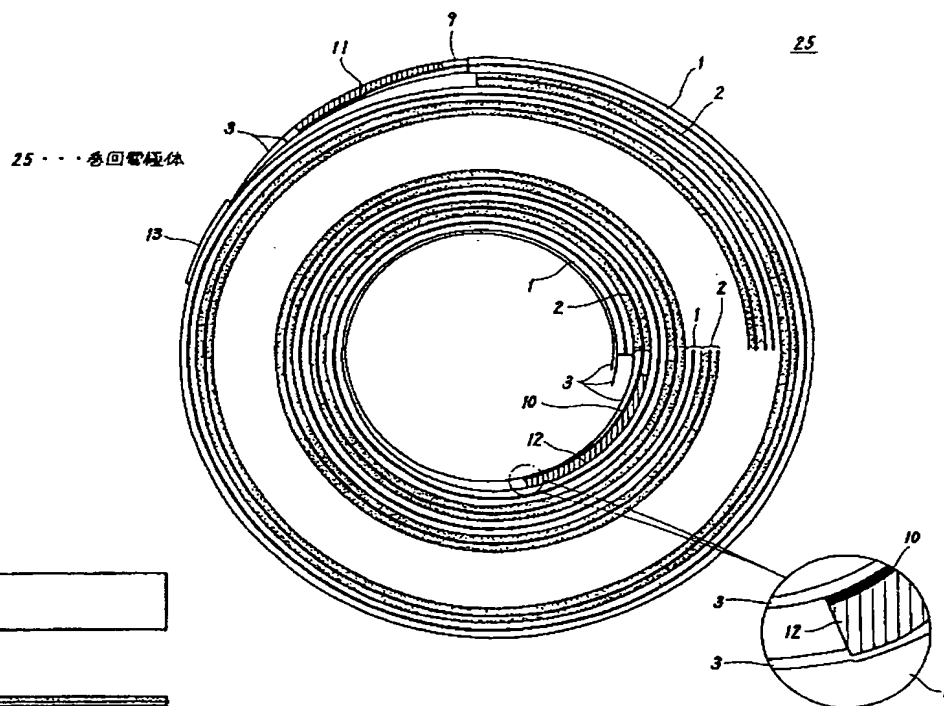


第3実施例の巻回電極体の上面図
第6図

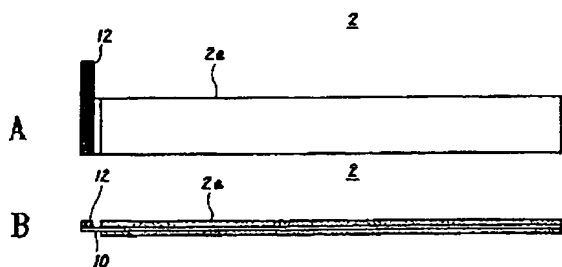
16・・・金属センターピン
17・・・ピン・正極集電体溶接部分
22・・・巻回電極体



金属センターピン 正極集電体溶接部分略図
第7図



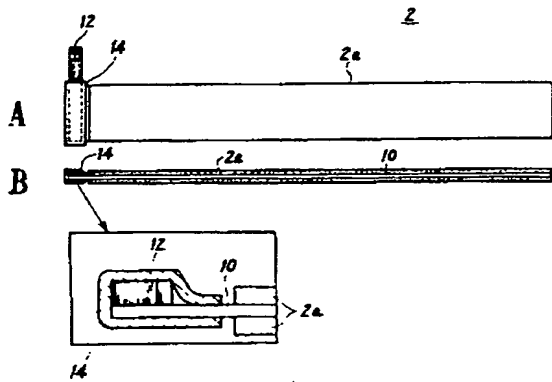
比較例1の巻回電極体の上面図
第9図



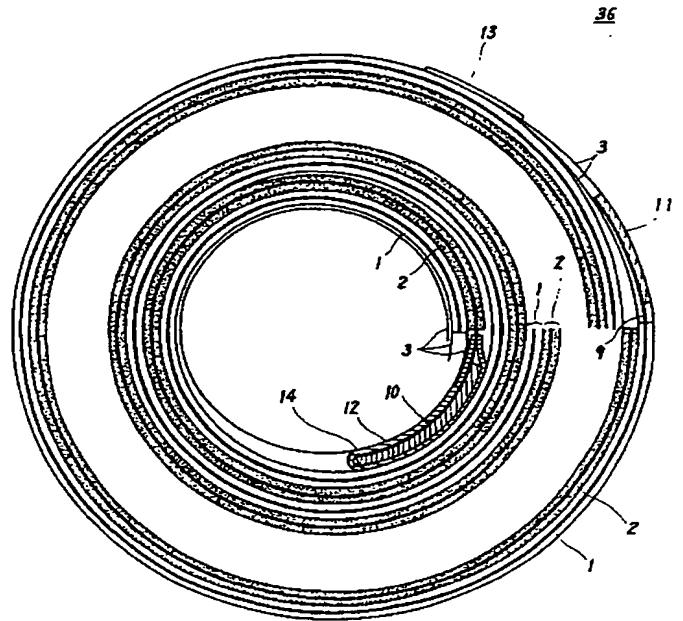
比較例1の正極の上面図及び断面図
第8図

14・・・正極リヤ保護テーパー

26・・・巻回電極体

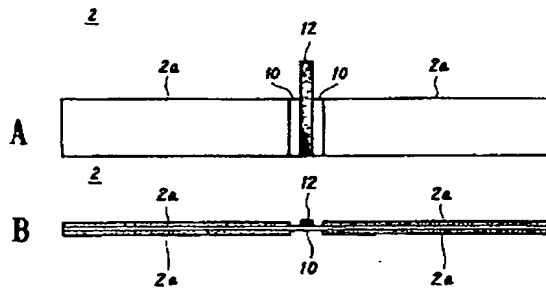


比較例2の正極の上面図及び断面図
第10図

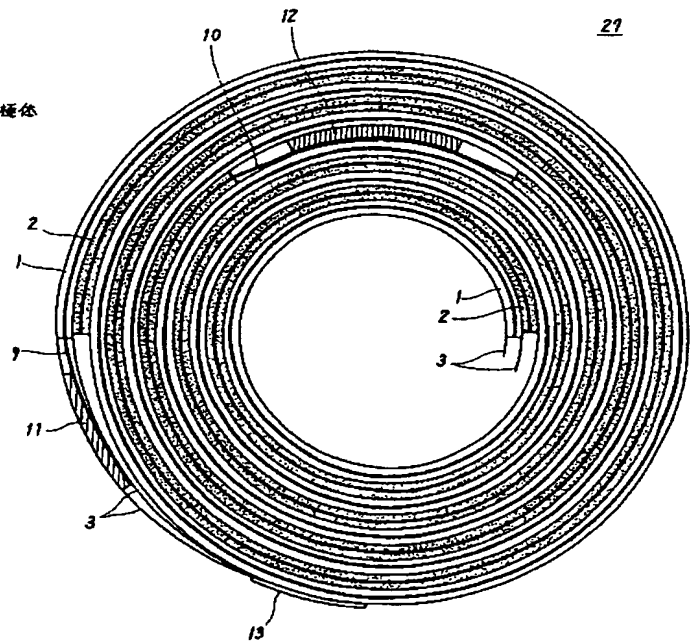


比較例2の巻回電極体の上面図
第11図

27・・・巻回電極体

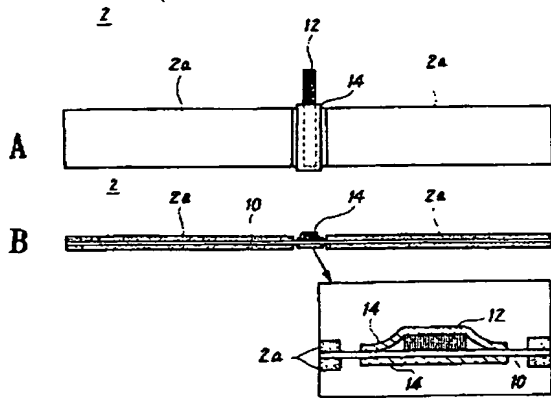


比較例3の正極の上面図及び断面図
第12図

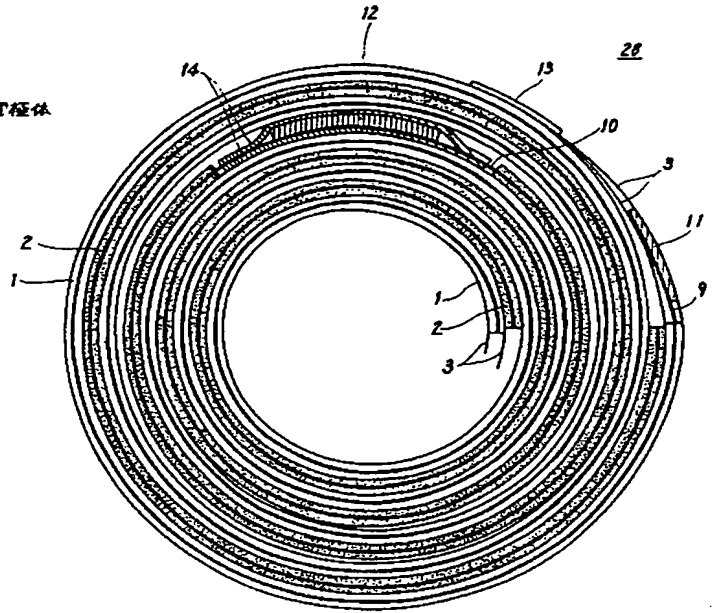


比較例3の巻回電極体の上面図
第13図

28... 巻回電極体



比較例4の正極の上面図及び断面図
第14図



比較例4の巻回電極体の上面図
第15図